

文章编号: 1000-324X(2004)01-0201-06

热释发光 - 正电子湮灭法研究 SrAl_2O_4 基磷光体 长余辉发光机制

林元华¹, 南策文¹, 张中太¹, 王雨田²

(1. 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084;

2. 中国科学院高能物理所, 北京 100039)

摘 要: 利用传统陶瓷制备方法合成了长余辉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ 发光粉材料, 并利用热释发光 - 正电子湮灭法对该材料的发光性能及机理进行了研究. 研究表明, 掺杂的 Eu 在基质材料中主要充当发光中心, 而 Dy 离子主要充当陷阱能级. 正电子湮灭试验结果表明, $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}$ 和 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_{0.04}$ 存在带负电中心的缺陷, 共掺杂的 Dy^{3+} 进到 Sr^{2+} 位, 同时产生一定量的 Sr 空位. 热释发光谱结果表明, 单掺杂 Eu 离子的磷光体中缺陷陷阱深度较深, 约为 0.95eV. 随着 Dy 的共掺杂, 热释发光强度相应增加, 陷阱深度降为 0.51eV. 对于长余辉发光机制, 认为陷阱能级捕获的空穴与介稳态 $(\text{Eu}^{1+})^*$ 的复合, 导致了长余辉现象的发生. 并且由于陷阱深度的变化, 导致余辉性能出现较大的差异.

关 键 词: 热释发光; 正电子湮灭; 长余辉; 陷阱能级

中图分类号: TQ422, O614 **文献标识码:** A

1 引言

由于碱土金属硫化物长余辉发光材料光亮度不够、余辉时间较短、在空气中不稳定等重大缺陷, 目前已基本被近年来开发出的掺杂稀土离子的铝酸盐基长余辉发光材料所替代. 该种铝酸盐基发光材料克服了碱土金属硫化物型发光材料存在的缺点, 具有较好的光、热稳定性、蓄光寿命长、发光亮度高、不含有害物质等特点, 被广泛应用于夜光油漆、涂料、夜光制服、玩具、夜光钟表、仪器、仪表表盘、电器等的夜光安全显示标志上^[1,2]. 但对于该体系的长余辉发光机制, 目前尚不清楚, 虽然提出了一些理论模型, 但需要更进一步的工作来分析^[3,4].

正电子湮灭对于晶体中的缺陷十分敏感, 根据正电子在材料缺陷态湮灭的寿命和强度, 可以判断基质材料中缺陷的种类、大小以及缺陷的相对数量^[5,6]. 而热释发光特性对材料中的杂质和缺陷非常敏感, 同种基质中掺入杂质的种类、浓度和价态的变化, 都会使热释发光特性改变^[7]. 本研究利用传统陶瓷法在弱还原气氛中合成了四种 SrAl_2O_4 基发光材料, 并利用正电子湮灭 - 热释发光法研究了它们的缺陷陷阱性质及长余辉性能.

收稿日期: 2002-11-11, 收到修改稿日期: 2002-12-02

作者简介: 林元华 (1971-), 男, 博士, 讲师. E-mail: linyh@tsinghua.edu.cn

2 实验

2.1 实验原料

实验采用碳酸锶、氧化铝、无水乙醇、硝酸锕、硝酸铈、硼酸为原料(试剂均为分析纯).

2.2 样品性能测试

激发-发射光谱: 采用 Perkin Elmer LS50B 型荧光光谱仪.

亮度及余辉时间: 采用 ST-86LA 型屏幕亮度计结合自制的数据采集系统测量.

热释发光谱: 利用自动控温炉结合光纤数据传输采集系统进行测试.

3 实验结果和讨论

3.1 试样制备

以 SrCO_3 , Al_2O_3 , $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 和 H_3BO_3 为原料, 利用机械混合-固相还原烧结法, 合成了 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4$ (S-1)、 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Dy}_{0.04}$ (S-2)、 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}$ (S-3) 和 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02},\text{Dy}_{0.04}$ (S-4) 四种试样, 所有的试样都是在 1300°C 弱还原气氛中经 3.0h 烧成.

3.2 试样的激发-发射光谱及余辉性能

对此四种试样进行了发射光谱和余辉性能测试, 并测试了 S-4 的激发光谱, 如图 1、2 所示.

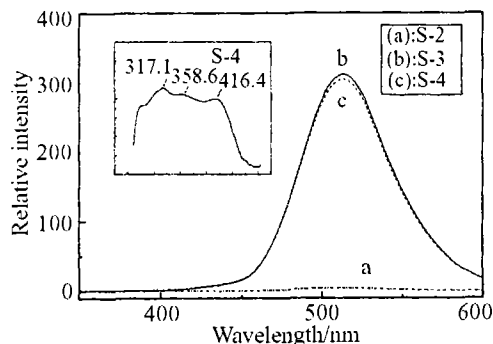


图 1 样品的激发-发射光谱

Fig. 1 Excitation and emission spectra of samples

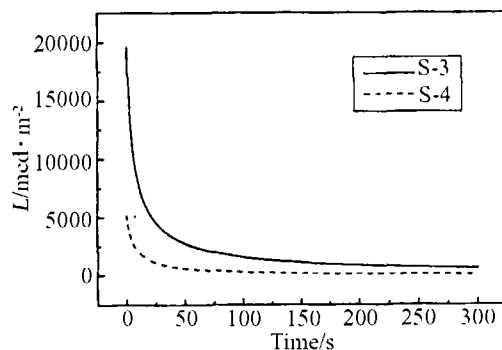


图 2 样品的余辉衰减曲线

Fig. 2 Afterglow decay curves of samples

从图 1 的发射光谱图中可以发现 Dy^{3+} 离子的特征发射峰位并不存在. 因为在可见区, Dy^{3+} 的发光由两个发射带组成^[8]: 一为黄光发射, 相对于 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁 (575nm); 另一为蓝光发射, 相对于 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 跃迁 (475nm). 因此, Dy^{3+} 离子在该体系中, 并不充当发光中心. 由于 Eu^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁的特征发射为线状发射谱带, 因此该发射谱图应为典型的 Eu^{2+} 离子的 $4f-4f5d$ 辐射跃迁, 属于宽带发射, 其峰位位于 513.5nm. $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02},\text{Dy}_{0.04}$ 样的激发光谱中, 存在 3 个主要激发峰位, 分别位于 317.1、358.6、416.4nm 处, 因此可以判断 Eu^{2+} 的 $4f5d$ 轨道上的电子被激发时, $4f5d$ 轨道的混合态有三种被激发电子占据.

从图 2 可以发现, 未掺杂 Dy 的 S-3 荧光粉样, 在荧光灯的照射下, 虽然发光性能较共掺杂 Dy 的 S-4 试样差, 但是很明显, 该试样也是具备长余辉效果的. 说明 Eu 在该基质中, 除了充当发光中心外, 还有可能由于它的加入, 在基质材料中产生了一些缺陷能级, 对延长余辉时间起到一定的作用. 因为 Eu 离子在一般基质中, 其 $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ 能级跃迁产生的余辉时间范围为 μs 到 ms . 对于 Eu 离子的 $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ 跃迁, 余辉时间一般为 $10\sim 50\text{ns}$ ^[9]. 随着 Dy 的加入, 能大大延长余辉时间. 说明 Dy 在基质材料中形成了陷阱能级, 在一定程度上起到延长余辉的作用.

3.3 试样的正电子湮灭试验

对四种试样进行了正电子湮灭试验, 其各自正电子寿命谱参数如表 1 所示.

表 1 不同样品的正电子寿命谱参数

Table 1 Parameters of positron lifetime spectra for various samples

Sample	τ_1/ps	τ_2/ps	$I_1/\%$	$I_2/\%$
S-1	237.6	450.9	85.71	14.28
S-2	237.0	454.8	87.54	12.46
S-3	242.6	513.9	93.15	6.85
S-4	257.8	660.9	90.90	9.10

其中 τ_1 和 τ_2 分别为正电子湮灭的短寿命组分和长寿命组分, I_1 和 I_2 分别为相对强度. 数据分析采用二态捕获模型, 假设样品中只存在正电子在自由态和缺陷处的湮灭. 从表中可以发现, 对于 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Dy}_{0.04}$ 样品, 其正电子湮灭的短寿命时间基本相同, 但随着 Eu 的加入, 无论是短寿命还是长寿命都发生了较大的改变, 尤其是 Eu、Dy 共掺杂体系, 这种变化更为明显. 相对于 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4$ 基质而言, $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}$ 、 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Dy}_{0.04}$ 和 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02},\text{Dy}_{0.04}$ 的寿命 τ_2 均增加, 说明有带负电中心的缺陷.

另外, 从表中还可以发现, 对于 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Dy}_{0.04}$ 样品, 其 I_2 的相对强度, 明显高于 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}$ 和 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02},\text{Dy}_{0.04}$ 样品. 说明在 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Dy}_{0.04}$ 样品中, 其缺陷的数量多于 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}$ 和 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02},\text{Dy}_{0.04}$ 样品, 其缺陷化学式可用下式表示:



实际上, 从晶体化学的角度而言, 由于 Sr^{2+} 的半径 (0.113nm) 和 Eu^{2+} 的半径 (0.112nm) 非常接近, 因此 Eu^{2+} 应该优先进入 Sr^{2+} 的位置. 在弱还原气氛下, $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}$ 磷光体中的这种缺陷陷阱, 在很大程度上归因于 Sr^{2+} 空位, 即主要由于化学缺陷反应式 (2) 引起. 实际上, $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02},\text{Dy}_{0.04}$ 样品的余辉性能比 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}$ 样品好得多, 说明其基质中形成的缺陷陷阱深度比 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}$ 中的陷阱深度更合适. 而在 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02},\text{Dy}_{0.04}$ 磷光体材料中, 要保持电价中性, 共掺杂的 Dy^{3+} 也是进到了 Sr^{2+} 位, 同时产生适量的 Sr 空位, 即主要由化学缺陷反应式 (3) 引起.

3.4 热释发光法测试样品缺陷陷阱深度

样品经 20W 荧光灯光照 3min, 衰减 10h 后, 将样品置入自动控温炉, 控制升温速率为 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试其热释发光曲线, 如图 3 所示。

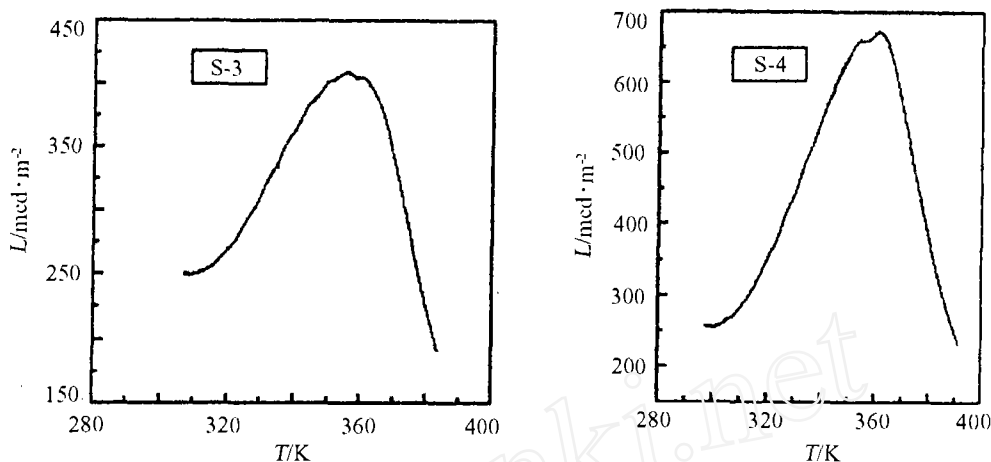


图 3 不同试样的热释发光曲线

Fig. 3 Thermoluminescence curves of various samples

结果发现, S-1 和 S-2 号样品没有监测到热释发光现象, 可能是 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Dy}_{0.04}$ 样品不具有热释发光的性能. 而 S-3 和 S-4 样品均具有热释发光现象, 并且 Dy 的共掺杂, 对热释发光峰及发光强度的影响较大. 通过热释发光谱, 利用峰形拟合可以得出最高峰温 T_m 、半高宽峰温 T_1 和 T_2 , 并利用半宽法^[10]进一步求得相应的缺陷陷阱深度. S-3 样品的平均陷阱深度为 0.95eV, S-4 样品的平均陷阱深度为 0.51eV. 从图 2 的余辉衰减曲线可以发现, Dy 的添加, 能大大延长余辉时间. 以上说明 $\text{Sr}_{0.98}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}$ 中虽然也存在缺陷陷阱, 但是因为陷阱深度过深, 导致余辉时间不是特别理想. 而 Dy^{3+} 的共掺杂, 形成的陷阱深度较合适, 从而使余辉时间延长.

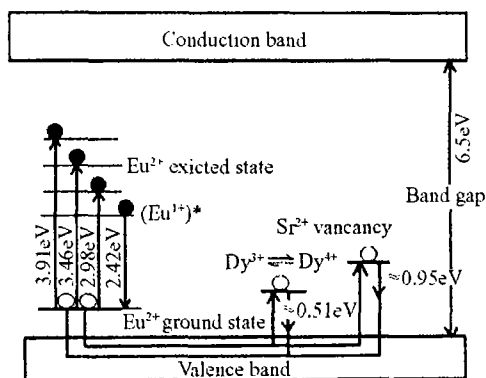


图 4 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ 的长余辉发光机制简图
Fig. 4 Schematic luminescent mechanism of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ phosphor

3.5 长余辉发光机制

根据 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02},\text{Dy}_{0.04}$ 磷光体激发-发射光谱, 结合正电子湮灭-热释发光试验结果, 可以将 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ 的长余辉发光机制用图 4 表示。

在紫外光作用下, Eu^{2+} 从基态 $^8S_{7/2}$ 激发到激发态, 同时释放一个空穴. 在激发态上, 它们不能保持, 很快地弛豫到亚稳态 $(\text{Eu}^{1+})^*$ 上, 此过程并不发光. 之后它们逐渐地从亚稳态跃迁回基态, 此过程伴随着发光. 当 Eu^{2+} 激发时, 产生的部分空穴同时也会通过价带迁移, 而被陷阱中心俘获. 激发停止后, 由于热扰动, 这些陷阱会将俘获的空穴源源不断地释放出来, 与介稳态的 $(\text{Eu}^{1+})^*$ 复合, 发射可见光, 从而导致余辉现象的产生. 陷阱释放空穴

的速率和介稳态的 $(\text{Eu}^{1+})^*$ 与空穴复合的速率决定了余辉时间的长短. 从衰减曲线上看, 快速衰减的部分代表的是介稳态的 $(\text{Eu}^{1+})^*$ 快速与未被陷阱俘获的空穴和由部分深度较浅的陷阱释放的俘获空穴复合的过程. 衰减速率很慢的过程则代表了深度适宜的空穴陷阱在热扰动下, 释放俘获的空穴, 空穴与 $(\text{Eu}^{1+})^*$ 复合的过程. 在同样的外部环境下, 实际上也就是形成的空穴陷阱的深度, 决定了余辉的亮度和余辉衰减的时间. 如果陷阱太浅, 陷阱容易释放出空穴, 则衰减速率较快; 反之, 则衰减速率减慢, 导致长余辉效果.

4 结论

1. 研究结果表明掺杂的 Eu 在基质材料中主要充当发光中心, 而 Dy 离子主要充当陷阱能级.

2. 正电子湮灭试验结果表明, $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}$ 、 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Dy}_{0.04}$ 和 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_{0.04}$ 均有带负电中心的缺陷存在. 并且在 $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.02}, \text{Dy}_{0.04}$ 磷光体材料中, 共掺杂的 Dy^{3+} 进入了 Sr^{2+} 位, 同时产生 Sr 空位.

3. 利用峰形拟合热释发光法计算出未掺杂 Dy 离子的磷光体中缺陷陷阱深度约为 0.95eV, 而共掺杂 Dy 离子的磷光体中缺陷陷阱深度约为 0.51eV.

4. 对于长余辉发光机制, 认为是陷阱能级捕获的空穴与介稳态 $(\text{Eu}^{1+})^*$ 的复合, 导致了长余辉现象的发生. 并且由于陷阱深度的变化, 导致余辉性能发生较大的差异.

参考文献

- [1] Hoogenstraten W. *Philips. Res. Repts.*, 1958, **13**: 515-536.
- [2] Lin Y H, Zhang Z T, Tang Z L. *Materials Chemistry and physics*, 2001, **70** (2): 156-159.
- [3] 王 东, 王民权. 材料科学与工程, 1998, **16** (4): 40-43.
- [4] Ohta M, Maruyama M, Hayakawa T, *et al.* *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2000, **108** (3): 284-289.
- [5] Siegel R W, Coleman P G, Sharma S C. *Positron Annihilation*. Texas, North-Holland Publishing Company, 1982. 351-354.
- [6] 何元金, 李龙土, 郁伟中 (He Yuanjin, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1984, **12** (1): 1-8.
- [7] McKeever S W W 著, 蔡干钢, 吴方, 王所亭译. 固体热释光. 北京: 原子能出版社, 1993. 1-12.
- [8] 苏 锵, 张洪杰, 裴志武, 等. 中国稀土学会第二届年会, 1992, 144-149.
- [9] Dorenbos P. *Journal of Luminescence*, 2000, **91**: 155-176.
- [10] Chen R. *J. Electrochem. Soc. Solid state Sciences*, 1969, **116**: 1254-1257.

Long Afterglow Luminescence Mechanism of SrAl_2O_4 -based Phosphor by the Thermoluminescence and Positron Annihilation Method

LIN Yuan-Hua¹, NAN Ce-Wen¹, ZHANG Zhong-Tai¹, WANG Yu-Tian²

(1. Department of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Long afterglow $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ phosphor was prepared by the traditional ceramic synthesis method, and investigated its luminescent mechanism and properties by the thermoluminescence and positron annihilation method. The results indicate that Eu^{2+} ions act luminescent centers and Dy^{3+} ions as trap levels. The positron annihilation experiment reveals that traps with negative charge exist in the $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4\text{:Eu}_{0.02}$ and $\text{Sr}_{0.94}\text{Al}_2\text{O}_4\text{:Eu}_{0.02}, \text{Dy}_{0.04}$, the Dy^{3+} ions enter the Sr^{2+} sites, and produce some Sr^{2+} vacancies simultaneously. The thermoluminescence curves imply that the depth of trap level is about 0.95eV while doped Eu ions simply, and 0.51eV while co-doped Dy^{3+} in the SrAl_2O_4 host. As for the long afterglow luminescence mechanism, the trapped holes released from the trap levels are recombined with electrons accompanying with the luminescence, which result in the long afterglow. Due to the different depths of trap levels, the afterglow properties of phosphors vary greatly.

Key words thermoluminescence; positron annihilation; long afterglow; trap level